

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 54-92723

Laid-Open Date: July 23, 1979

Application No. 52-160431

Application Date: December 30, 1977

Applicant: SOMAR MANUFACTURING CORP.

Title of the Invention: Photosensitive Material, and Method for Using Same

The present invention relates to a negative photosensitive material which is photo-crosslinkable and can be developed with an alkalescent developing solution, and a method for using the photosensitive material. The photosensitive material has excellent reproducibility, excellent storage stability, and other excellent characteristics, and provides images having sharp edges. The photosensitive material is useful as corrosive plating for the preparation of printed boards, a masking material or resist material for a soldering process, or a resist material for chemical milling of metal, or is useful for the preparation of printing plates such as planographic dry offset plates containing various types of heavy metals, gravure plates, and the like.

The photosensitive material comprises: (a) a copolymer of styrene and monoalkyl maleate as an essential ingredient; (b) a copolymer of 5 to 35% by weight of methacrylic acid (or acrylic acid) and 95 to 65% by weight of alkyl methacrylate (or alkyl acrylate) as an essential ingredient; a compound serving as a cross-linking agent, the compound including or not including a nitrogen atom and having an ethylenically unsaturated group; and a photoactivator.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-92723

|                        |      |             |          |      |                  |
|------------------------|------|-------------|----------|------|------------------|
| ⑪Int. Cl. <sup>2</sup> | 識別記号 | ⑬日本分類       | 庁内整理番号   | ⑭公開  | 昭和54年(1979)7月23日 |
| G 03 C 1/68            |      | 103 B 1     | 6791-2H  |      |                  |
| C 08 F 2/44            |      | 59 G 4      | 6358-4 J | 発明の数 | 2                |
| C 08 F 2/50            |      | 116 A 415   | 6358-4 J | 審査請求 | 未請求              |
| G 03 F 7/02            |      | 26(3) A 22  | 7267-2H  |      |                  |
| H 05 K 3/06            |      | 26(3) A 103 | 7638-5 F |      | (全 8 頁)          |

⑮感光性材料およびその使用法

403

⑯特 願 昭52-160431

⑰出 願 昭52(1977)12月30日

⑱発 明 者 長沢孝太郎

東京都練馬区南大泉511

同 森久保邦男

八潮市八条1567 八潮団地11-403

⑲発 明 者 佐藤勉

東久留米市下里4-1-31-40

7

⑳出 願 人 ソマール工業株式会社

東京都中央区銀座4丁目11番2

号

㉑代 理 人 弁理士 田辺義一

明 細 書

1. 発明の名称

感光性材料およびその使用法

2. 特許請求の範囲

1. (a) スチレンとマレイン酸モノアルキルエステルよりなる共重合体、および(b) 5〜35%のメタクリル酸(またはアクリル酸)と95〜65%のメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)よりなる共重合体を同時に必須成分として含有し、架橋剤として窒素原子を含有しまたは含有しないエチレン性不飽和基を有する化合物、および光活性剤より構成される感光性材料。

2. 上記特許請求の範囲第1項記載の感光性材料を、基体表面上に1〜200μ厚の感光性被覆層を造成し、該被覆層に密着した水性または有機性溶剤に可溶あるいは不溶の非感光性保護層あるいは保護フィルムを設けることな

く、活性光を透過するフィルム上に形成された原図を通して感光性被覆層に直接活性光を露光後、弱アルカリ性溶液現象により基体表面上に光架橋像を形成する該感光性材料およびその使用法。 4字併記

3. 発明の詳細な説明

この発明は、プリント基板作製時の金属腐食メッキ、あるいはソルダー工程のマスクあるいはレジスト材料、その他金属のケミカルミリング用レジスト材料、あるいは平版多量金属平凸版、グラビア版等の刷版作製に有用な、再現性・貯蔵安定性・エッジの切れ、その他の特性上優れた弱アルカリ現像可能な光架橋性のネガ型感光性材料およびその使用法に関する。

従来、種々のネガ型感光性材料が公知であつて、これらは1) 高分子化合物自体に不飽和基、アジド基等の官能性基を化学的に結合し、必要に応じて光活性剤を共存させて官能性高分子化合物間で直接光架橋をおこさせる方式、2) 官能

性基をもたない高分子化合物と、常温において不揮発性であつて2個以上の不飽和基あるいはアジド基等の官能性基をもつ通常低分子量の架橋剤および光活性剤の混合物からなり、架橋剤によつて非官能性高分子化合物を光架橋させる方式、および1)と2)を折衷し、官能性高分子化合物ならびに架橋剤を併用する方式のいずれかに類別される。

1) または1)と2)の折衷方式では、官能性基を高分子化合物に導入する反応、もしくは2種類の異なる官能性基をもつ単量体の一方の官能性基をもつて高分子化し、他方の官能性基を生成高分子に保持させる反応、のいずれかが関与するので、製造上品質再現性に特別な配慮が必要となる。さらに、官能性基が高分子自体に内蔵されるため、貯蔵中暗反応によりゲル化し易い傾向があり、また使用時スカム(Scum)あるいはウイスキー(Whisker)状の現像残渣が出易く像の切れに問題を生ずる場合がある。これに対し2)の方式では高分子化合物が非官能性

のため精製等取り扱い上の制約は少く、高分子化合物選定の範囲も広い。架橋剤の選択も、高分子化合物との相容性の面だけ配慮すれば独立に行うことができ、像の切れ、貯蔵性において優れた組成が得易いという一般的特徴をもっている。

2)の方式の代表的例を挙げれば、メタクリル酸-メタクリル酸メチル(モル比1:9)共重合物、エチレン性不飽和基を有する架橋剤、および増感剤としてアントラキノン、あるいはビスイミダゾル誘導体とジアミノベンゾイル誘導体の組み合わせを使用する方法等が示されている(特公昭46-35687号、附48-38403号)。その他、セルロースアセートブチレート、セルロースアセートとエチレン性不飽和基をもつ架橋剤ならびに光活性剤等からなる系が公知である(特公昭49-11936号)。

しかしながら前記にみられるような2)の方式に基づく公知法では、平面状の基体表面に形

成された感光性材料の被覆層の上に、非感光性であつて活性光に対し透明な、酸素透過性に乏しい保護膜ないしは保護フィルムを設ける必要がある。この種の保護層がないと実用上十分な感度と解像性が得られないことは追試の結果からも明らかになつた。上述の例の場合エチレン性不飽和基のラジカル機構による光架橋が空気中の酸素により著しい阻害作用を受けるものと推定され、この点高分子に直接官能基を導入した1)の方式では実用上空気中の酸素の影響は無視し得るのである。

公知法では、この種の酸素保護層に、水溶性の、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等高分子化合物の溶液を感光層上に流延し、保護層を造膜するか、または厚さ25μ程度の薄いポリエチレンテレフタレートフィルムあるいはポリプロピレンフィルム等で被覆する方法がとられている。すなわち水溶性高分子保護層の場合、弱アルカリ現像の際、保護層も同時に除かれ、不溶性熱可塑性保護フィルム

を剥離して現像される。

一方、エチレン性不飽和基を有する架橋剤として通常、室温で粘稠な液状の化合物を使用するが、望ましい感度を得るために、公知法では感光層がかなり粘着性を示す程度に架橋剤を添加する必要があり、感光層に原図パターンを密着焼き付けする場合、保護層なしでは粘着性が障害となり、原図を損傷する。このためにも保護層の存在が公知法では不可欠となる。

通常基体表面上に、感光性材料の低沸点有機溶媒溶液を流延し、加熱乾燥により感光層を形成させるが、この感光層上に水溶性高分子化合物溶液を流延し、再び加熱乾燥して水を除き保護層を造膜するのは工程上煩雑であり、保護フィルムを使用する場合は感光層にフィルムをラミネートする工程が必要ことになる。また、保護フィルムをおく系では、フィルムの厚さより小さい線幅のパターンを解像することは実用上困難であつて、さらに感光層と保護層の境界面における活性光の散乱も像の切れの低下に結び

つく。

上述したように、従来法による2)の方式は保護層の存在を必須とするため使用上の不利益と制約を伴うものであつた。

この発明は従来法の欠点を改善し、2種類の非官能性高分子化合物と架橋剤ならびに光活性剤とからなる前述の2)の方式に類別される新規な感光性材料とその使用法の提供を目的とし非感光性保護ないしは保護フィルムを設けることなく使用し得ることをその特徴の1つとするものであつて、以下に詳しくこの発明を説明する。

先ず、感光性材料を構成する各成分について記述する。

官能性基を有する架橋剤のバインダー(結合剤)ならびに光照射時架橋剤によつて架橋され現像液に対し不溶化する機能を示す高分子化合物として、

(a) スチレンとマレイン酸のモノアルキルエステルよりなる共重合体、

酸モノアルキルエステルあるいはイタコン酸、ビニル酢酸等の遊離カルボキシル基を有するビニル単量体の間の共重合体について検討した結果、この発明の目的にはスチレンとマレイン酸の炭素原子数4個以下の低級アルキルエステルの共重合体にあつてスチレン：マレイン酸モノアルキルのモル比が5～1：1の組成のものが有利に使用し得ることが判明した。この共重合体は公知法によつて容易に合成し得るし、また市販品として入手することも可能であるが、合成法の一例を参考として挙げる。

#### 参考例 1.

還流冷却器、窒素導入口をつけた攪拌機つき反応器中ベンゼン1ℓと、スチレン62.4g、無水マレイン酸58.8gを加え窒素雰囲気下室温に保持して均一な溶液とし、これに過酸化ベンゾイル0.6gを添加、1時間還流下反応させると、生成ポリマーが析出した。これを室温に放冷後ろ別乾燥してポリ(スチレン-00-無水マレイン酸)91.5gを得た。

(b) 5～35%のメタクリル酸(またはアクリル酸)と95～65%のメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)よりなる共重合体、

(a)、(b)2種類の実質的に官能基をもたない高分子化合物が同時に必須成分として使用される。(a)、ならびに(b)は共に、弱アルカリ現像液によつて非露光部が基体表面より除去し得る目的で遊離カルボキシル基を含有している。

(a)としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-メトキシスチレン等のスチレンまたはその誘導体、エチルビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリルニトリル(またはメタクリルニトリル)等のニトリル類、あるいはシクロヘキセン、オクタデセン-1等のアルケン類、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトアルケン類のほか、酢酸ビニル等と、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル

次に、上記共重合体50gを270gのイソプロピルアルコール270g中に分散させ、35%塩酸0.1ℓを添加後82～83℃で28時間かきまぜたのち、4%水酸化ナトリウムメチルアルコール溶液1ℓを加えろ別した。ろ液の容量が約 $\frac{3}{4}$ ～ $\frac{1}{2}$ になるまでイソプロピルアルコールを留去濃縮した。IBOPAR-E(米国エッソ製アルカン系溶剤)中に攪拌下注加、ポリ(スチレン-00-マレイン酸モノイソプロピラート)39gを得た。収率97.5%、 $[\eta] = 0.140$ (25℃、エチレングリコールモノメチルエーテル)、酸価172(スチレン：マレイン酸モノイソプロピル=1：1(モル比))。(b)のメタクリル酸(またはアクリル酸)とメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)よりなる共重合体はモル比0.5～0.55：0.95～0.65のものが使用され、特にメタクリル酸とメタクリル酸アルキルエステルの組み合わせが望ましく、かつ下記の参考例にみられるようなメルカプタン等の重合抑

剤を添加し重合度を低く目に抑えた共重合体の使用が有利である。ちなみに(b)についてもメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)と(a)の説明において例示した各種の遊離カルボキシル基をもつ単量体との共重合体について検討したが、感光材料の塗膜形成性のよい上記の組み合わせが選定された。

上記の共重合体もまた公知法の適用によつて容易に合成し得るが、その参考例を挙げる。

#### 参考例 2

窒素導入口を備えた攪拌機つき反応器中、無水塩化カルシウムで処理した市販灯油 54.0 g を加え、70℃で窒素パージし、窒素雰囲気下メチルメタクリレート 72 g、メタクリル酸 15.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.7 g、および n-ドデシルメルカプタン 1.8 ml よりなる混合液と 75℃において1時間で灯油中に滴下、75℃において5時間かきまぜ反応させ生成共重合体を析出せしめた。戸別後、減圧下 85℃で乾燥し、ポリ(メタクリル酸-00-メタ

クリル酸メチル) 83 g を得た。収率 95%、 $[\eta] = 0.169$  (25℃、エチレングリコールモノメチルエーテル)、酸価 115 [メタクリル酸:メタクリル酸メチル = 8:2 (モル比)]。

上記の共重合体(a)単独で、後述する架橋剤ならびに光増感剤を加えて調製した感光性材料をもつて厚さ 5~30 μ の感光層を、銅およびアルミ基板上に形成させたところ、層にクラック(ひび割れ)が生じ易く、実用性の全く乏しいものであつた。次に、共重合体(b)単独で同様の感光性材料を調製し感光層を形成させると、前述したように塗膜形成性は満足すべきものであつたが、実用上十分な感度を示さず、硬は架橋剤によつてかなりの粘着性を示した。

しかし(a)、(b)を共存させた系にあつては、感光層は 70~80℃においても指触で粘着性を示さず、感光速度も満足すべきものであることが認められた。ここで興味ある事実は、(a)、(b)を共存させた感光性材料より形成された感光層は膜厚 5 μ ~ 200 μ の場合、従来法における

ような非感光性保護層ないしは保護フィルムを設けても実質的に照度の変化がみられなかつたことである。

(a)、(b)を共存させるこの発明の感光材料中の(a)と(b)の重量比は(a):(b) = 10:1~1:3の域内にあるが、(a) > (b)の関係を充つことが望ましい。

次に架橋剤としては、窒素原子を含有しまたは含有しない常温における沸点が 150℃以上である2個以上のエチレン性不飽和基をもつ化合物が使用される。また感光材料溶液の粘度を調整する目的で、同様に常温における沸点が、150℃以上の1個のエチレン性不飽和基を有する低粘度の化合物を上記の架橋剤と共に使用することができる。

架橋剤の具体的例を挙げる。フルフリルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメ

チロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、レゾルシノールジアクリレート、p, p'-ジヒドロキシジフェニルジアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルジアクリレートまたは上記のアクリル基の代りにメタクリル基を導入した同構体、ならびにジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等が代表的なものである。1個のエチレン性不飽和基を有する低粘度の化合物として、たとえば、2-エチレンヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシヘキシルアクリレート、またはアクリル基の代りにメタクリル基を導入した上記の同構体、あるいはN-ビニルピロリドン等がある。

感光材料に添加される架橋剤は、上記の例示にみられる化合物あるいはその類縁化合物中よ

り感光速度、共重合体混合物との相溶性、光架橋膜の耐食性等の面を考慮して選定される。感光性材料中の架橋剤の量は共重合体混合物重量の5%~150%の範囲にある。

光活性剤としては、ケトンとその各種誘導体あるいはキノイド化合物、たとえばベンゾフェノン、ベンジル、p・p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、p・p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アントラキノン、アセナフテンキノン、p-tertブチルアントラキノン、フェナントレンキン、若干の複素環化合物、たとえばブリムリン、カルバゾール、N-メチル-3-ニトロカルバゾール、キサントン、チオキサントン、あるいはポリハロアルカンとその誘導体、たとえば四臭化炭素、 $\omega$ 、 $\omega$ 、 $\omega$ -トリブロムメチルフェニルスルホン、またはトリフェニルアミン等種々の既知光活性剤が利用できる。光増感剤の添加量は共重合体混合物ならびに架橋剤合計重量の

0.01~20%、好ましくは0.1~10%の範囲で選定される。

感光材料に加えられる主要な副次的成分として、貯蔵中の早期架橋を抑制するため、通常の熱重合禁止剤を添加するのが望ましく、この目的にはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ビロガロール、2,6-ジtertブチル-p-クレゾール、あるいはキユフエロン等が利用し得る。熱重合禁止剤の添加量は共重合体混合物ならびに架橋剤合計重量の0.001~1%の域内にある。

また、感光性材料の塗布膜ならびに光架橋像の識別を容易にするため、公知の油溶性染料等または微細化された顔料粒子を添加して着色することができる。そのほか、塗膜のレベリング性や基体表面への濡れを向上するため界面活性剤を添加し得る。着色剤ならびに界面活性剤の具体的な例は実施例に記載されている。

感光材料の使用法ならびにそれに付随した感光材料の特徴について記述する。

感光材料は熱溶解して射出シート状ないし

はフィルム状にすることもできるが、通常有機溶剤に溶解させ、基体すなわち被加工物表面に流延し、溶剤を蒸発させて感光層を形成させる。有機溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、あるいはエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコール類のモノ-あるいはジエーテル類、さらにメチルグリコールアセテート等のグリコールエステル類を単独で用いるか、またはジクロルエタン、クロルベンゼン、トルエン等のハロアルカンあるいは芳香族系溶媒と混合して使用される。感光材料溶液の濃度は、基体への塗布方式、たとえばデップコート、カーテンコート、ロールコート、キスコート、ワイヤーバーコート、スピンナー(またはホエラー)コート等によつて決められ、さらに所望の感光層の厚さに依存する。

基体表面上に形成された感光層は1 $\mu$ ~300 $\mu$ の膜厚では従来法のような非感光性保護層を設ける必要はなく、また保護層を設けても感光速度は実質的に影響をうけないことは既述した通りであるが、1 $\mu$ より小さい膜厚の場合について付言しておく。たとえばシリコンウエハ上に厚さ0.3 $\mu$ ~0.5 $\mu$ の感光層を設け、近接露光(プロキシミティプロジェクション)を行うと感光速度はかなり遅くなり、極度の薄膜では感光性材料の特質は生かし得ない。したがってこの発明の感光性材料は感光層の膜厚1 $\mu$ ~300 $\mu$ 、より有利には3 $\mu$ ~200 $\mu$ の範囲において密着露光により使用されるべきである。

活性光に透明な原図を当て感光層を露光すれば、露光部において光架橋がおきるが、この活性光の光源としては、紫外部・近紫外部に強く発光する中圧、高圧、超高圧、水銀灯、メタルハライド水銀灯、カーボンアーク灯等が有利に使用される。

次に露光済みの基体上の感光層を炭酸ナトリ

ウム、ケイ酸ナトリウム等の無機塩基、あるいはアンモニア、エタノールアミン等の有機塩基の数多程度の水溶液に浸漬すれば非露光部は容易に除去され、原図のネガ像が得られる。

光架橋部を残した基体表面を使用目的に応じ、腐食、メッキ等の工程にかけたのち、光架橋部は5%程度の苛性アルカリ水溶液に浸漬することにより容易に剝離することができる。

以下、感光性材料とその使用法につき一層具体的に実施例について説明する。

#### 実施例 1

##### (共重合体(a))

参考例1のポリ(スチレン-CO-マレイン酸

モノイソプロピル) 30重量部

##### (共重合体(b))

参考例2のポリ(メタクリル酸-CO-メタク

リル酸メチル) 40重量部

##### (架橋剤)

テトラエチレングリコールジアクリレート 41重量部

照射した(強度4.7 mW/cm<sup>2</sup>)。

露光済み積層板を0.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に25℃で2分間浸漬後水洗し、3% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>でリンスし、再水洗して乾燥した。

次に積層板を40% BaFeO<sub>4</sub>水溶液に25℃で5分間浸漬しエッチングしたのち、水洗し、5% NaOH水溶液に25℃で2分間浸漬し光架橋部を剝離した。

上記の処理によつて得られた銅パターンはエッチの切れが極めて良好であつて、銅エッチング液の廻り込みは認められず20μm線幅を解像した。

#### 実施例 2

##### (共重合体(a))

ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノエチル)

[モル比1.5:1.1] 35重量部

##### (共重合体(b))

ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル)

[モル比8.3:1.7] 28重量部

##### (架橋剤)

##### (光活性剤)

ベンゾインエチルエーテル

6重量部

##### (熱重合禁止剤)

p-メトキシフェノール

0.01重量部

##### (着色剤)

O. I. ソルベントレッド№109

0.5重量部

##### (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

0.5重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル265重量部に溶解させ30 cps(25℃)の感光液を得た。

この感光液をロールコーターで、1オンス銅箔片面張りフェノール樹脂積層板に塗布、80℃で加熱乾燥し10μmの厚さの感光層を銅表面上につくつた。なお銅表面は1,1,1-トリクロルエタン脱脂後、5% HClで処理水洗したのを使用した。

感光層にポリエチレンテレフタレートフィルムベースのテストパターンを真空密着し、高圧水銀灯(3kW)を1mの距離において60秒間

トリメチロールプロパントリアクリレート

18重量部

ジエチレングリコールジアクリレート

17重量部

##### (光活性剤)

p, p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

0.55重量部

ベンジル

0.24重量部

##### (熱重合禁止剤)

キユフェロン

0.01重量部

##### (着色剤)

1-メチルアミノアントラキノン(赤色分散染料)

0.7重量部

##### (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

0.4重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル203重量部に溶解させ、38 cps(25℃)の感光液を得た。

この感光液の市販の鉄を基板とする、鉄-銅-クロム(最上層)よりなるトライメタル版材表面に、ホアラーを60 rpmで回転させ塗布75℃で乾燥し、乾燥膜厚約15μmの感光層をつくつた。印刷用テストパターンを用い、実施例1と同一条件で露光後、1%エタノールアミ

ン水溶液に25℃で2分間浸漬現像後水洗、乾燥したのち、 $\text{CaCl}_2$  30重量%、 $\text{ZnCl}_2$  25重量%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  5重量%、濃硝酸3重量%を含む水性クロム腐食液に25℃で、非感光部の銅表面が出るまで浸漬し、ライメタル版を作製したところ175線/インチを解像し、5%~95%の網点再現性も良好であつた。なおこの場合の剥離は実施例1と同一条件で行なつた。

## 実施例3.

## (共重合体(a))

ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノメチレート) 55重量部

[スチレン:無水マレイン酸=2:1(モル比)の米国アルコケミカル社製BMA#2000をメチアルコールでモノエステル化]

## (共重合体(b))

ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル)

[モル比7.2:2.8]

30重量部

## (架橋剤)

トリメチロールプロパントリアクリレート 22重量部

トリメチロールプロパンジアカリレート 19重量部

## (光活性剤)

に10秒間浸漬することを3回繰り返した。

上記の試験の結果、上記の感光材料が十分な耐メッキならびに耐ハンダ性をもつものと判断された。

また、この感光版は18ヶ月の間実験室中の冷暗所に保存したが、感光速度、解像性に変化はなく、ゲル化の徴候は認められなかつた。

## 対照試験例

## (架橋剤)

トリエチレングリコールジアカリレート 50重量部

## (光活性剤)

ベンゾインイソプロピルエーテル 0.55重量部

## (熱重合禁止剤)

p-メトキシフェノール 0.02重量部

## (着色剤)

C. I. ソルベントブルー73 0.5重量部

## (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 0.5重量部

上記の各成分を共通とし、対照試験例1~3ではそれぞれ次の共重合体を使用した。

p, p'-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン 0.4重量部  
アセナフテンキノン 0.05重量部

## 1: (熱重合禁止剤)

p-メトキシフェノール 0.02重量部

## (着色剤)

C. I. ビグメントブルー3 5重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル200重量部、ジエチレングリコールジエチルエーテル100重量部の混合溶剤に溶解し、26 cps (25℃)の感光液を得た。

この感光液をドクターブレードで乾燥膜厚25μに、ポリイミドベースの1オンス銅箔つきフレキシブルプリント基板に塗布乾燥して耐メッキ性、耐ハンダ性を試験した。

すなわち、銅表面を3% HClで処理したのち、露産薬製ハイスロー錫-鉛ホウフツ化メッキ液を使用し陰極電流密度1.6~2 A/dm<sup>2</sup>、陽極対陰極比2:1、3分間で厚み25μのメッキ層が形成される条件下で試験を行つた。また、耐ハンダ性については260℃に保つたハンダ浴

| 対照試験例 | 共 重 合 体   |
|-------|---|
| 1     | ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノエチル) 80重量部<br>(モル比1:1)                                    |
| 2     | ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル) 80重量部<br>(モル比9:1)                                   |
| 3     | ポリ(無水マレイン酸-CO-オクタデセン-1)* 30重量部<br>ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル) 50重量部<br>(モル比9:1) |

(\* 米国ガルフオイルケミカル製 GULF PA-18)

対照試験1~3につき各共重合体ならびに共通成分を、それぞれエチレングリコールモノエチルエーテル250重量部、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート80重量部の混合溶媒に溶解し、3種類の感光液を調製した。

各感光液をそれぞれ回転塗布機により60r.p.m.で1オンス銅箔片面張りフェノール樹脂積層板に塗布80℃で乾燥し、10~15μ膜厚の感光層を作つた。なお銅箔表面は常法通り1.1.1-トリクロロエタン脱脂後、5% HClで処理、



## 対 照 試 験 結 果

水洗したものを使用した。

3種類の感光層をそれぞれ、ポリエチレンテレフタレートフィルムベースのテストパターンを真空密着し、超高圧水銀灯(3kW)を1mの距離で60秒間光照射した(強度4.7mW/cm<sup>2</sup>)。

露光後、各種層板を0.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に250で2分間浸漬し、水洗、3% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> リンス、再水洗を順に行つたのち加熱乾燥した。

上記3種類の感光液ならびに感光層につき対照試験を行い下表の結果を得た。

| 試験項目    | 対 照 試 験 |   |   |
|---------|---------|---|---|
|         | 1       | 2 | 3 |
| 塗 膜 性   | A       | C | C |
| 感 光 速 度 | B       | C | C |
| 解 像 性   | B       | B | B |
| 粘 着 性   | C       | B | B |
| 現 像 性   | A       | C | C |
| 剥 離 性   | A       | A | A |
| 耐 食 性   | B       | B | B |

注) 評価A、BおよびCはそれぞれ優、良および不可に対応する。

試験項目の評価方法は次の通りである。

塗膜性 塗膜形成を感光層表面の均一性によつて評価。

解像性 線幅100μの直線画像の解像とエッジの切れによつて評価。

粘着性 ペットスキの指触試験および銀塩画像をもつ原図との密着露光後の原図付着の

有無により判定。

現像性 0.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液現像の際の現像所要時間と現像残渣の有無により評価。

剥離性 5% NaOH水溶液による剥離の難易により判定。

耐食性 銅箔腐食用の4.0% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液による腐食像の切れ、および腐食液の廻り込みの有無より判定。

特許出願人 ソマール工業株式会社

代理人弁理士 田 辺 義 一